

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-054123

(43)Date of publication of application : 26.02.1999

(51)Int.Cl.

H01M 4/58

C01B 31/02

C01B 31/04

H01M 4/02

H01M 4/04

H01M 10/40

(21)Application number : 10-145657

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO  
LTD

mitsubishi chem corp

(22)Date of filing : 27.05.1998

(72)Inventor : KITAGAWA MASAKI

KOSHINA HIDE

SUGIMOTO TOYOJI

YAMAGUCHI SHOJI

HAYASHI MANABU

(30)Priority

Priority number : 09141920

Priority date : 30.05.1997

Priority country : JP

## (54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve reliability of a lithium secondary battery and improve densification of high energy by using carbonaceous powder having a plural-layer structure that a surface layer of a carbonaceous material is formed by baking it under a specific condition after a surface of its nucleus is covered with a carbon precursor by using graphite powder having a specific property as a nucleus, as a negative electrode active material.

SOLUTION: Massive graphite powder has the following characteristic. Spacing of a (002) surface is less than 3.37 Å, and the size of a C axis directional crystallite is not less than 1000 Å, and the ratio of peak intensity of 1360 cm<sup>-1</sup> to peak intensity of 1580 cm<sup>-1</sup> of a spectrum is not more than 0.3, and a half value width of a 1580 cm<sup>-1</sup> peak is not more than 24 cm<sup>-1</sup>, and the average particle size is 10 to 30 μm, and a thickness of the thinnest part is 3 μm to the average particle diameter, and the specific surface area is 3.5 m<sup>2</sup>/g to 10.0 m<sup>2</sup>/g, and tapping density is 0.5 g/cc to 1.0 g/cc, and the X-ray diffraction peak intensity ratio of (110)/(004) is not less than 0.015. Baking to obtain a plural-layer carbonaceous material is performed in a temperature range of 700 to 2800° C in an inert gas atmosphere.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

06.07.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-54123

(43) 公開日 平成11年(1999) 2月26日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	F I
H 0 1 M 4/58		H 0 1 M 4/58
C 0 1 B 31/02	1 0 1	C 0 1 B 31/02 1 0 1
	31/04	1 0 1 B 31/04
H 0 1 M 4/02		H 0 1 M 4/02 D
4/04		4/04 A

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平10-145657

(22) 出願日 平成10年(1998) 5月27日

(31) 優先権主張番号 特願平9-141920

(32) 優先日 平9(1997) 5月30日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社  
大阪府門真市大字門真1006番地

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社  
東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 北川 雅規

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72) 発明者 越名 秀

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 石原 勝

最終頁に続く

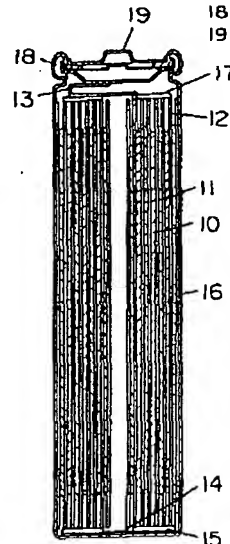
(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池

(57) 【要約】

【課題】 非水電解液二次電池二次電池の高温での保存特性や低温での放電特性の向上を図る。

【解決手段】 所定の面間隔、スペクトル値、平均粒径、比表面積、タッピング密度、(110)/(004) X線ピーク強度比を有する黒鉛核の表層を炭素質物で被覆した負極材を用いた非水電解液二次電池。

10...正極  
11...負極  
12...セパレータ  
13...正極リード片  
14...負極リード片  
15...底部絶縁板  
16...セルケース  
17...上部絶縁板  
18...ガスケット  
19...封口板



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極と負極とこれらの間に配されるセパレータを備え、前記負極は、充電および放電によりリチウムイオンがインターカレーションおよびディインターカレーションを可逆的に繰り返すことができる負極材料として、以下の特性を示す塊状の黒鉛粉末を核とし、その核の表面に炭素前駆体を被覆後、不活性ガス雰囲気下で700～2800℃の温度範囲で焼成し、炭素質物の表層を形成させた複層構造の炭素質粉末を用いた非水電解質二次電池。

(1) 広角X線回折法による(002)面の面間隔( $d_{002}$ )が3.37Å未満でかつC軸方向の結晶子の大きさ( $L_c$ )が少なくとも1000Å以上

(2) アルゴンイオンレーザラマンスペクトルにおける1580 $\text{cm}^{-1}$ のピーク強度に対する1360 $\text{cm}^{-1}$ のピーク強度比であるR値が0.3以下でかつ1580 $\text{cm}^{-1}$ ピークの半値幅が24 $\text{cm}^{-1}$ 以下

(3) 平均粒径が10～30 $\mu\text{m}$ でかつ一番薄い部分の厚さの平均値が少なくとも3 $\mu\text{m}$ 以上平均粒径以下

(4) BET法による比表面積が3.5 $\text{m}^2/\text{g}$ 以上10.0 $\text{m}^2/\text{g}$ 以下

(5) タッピング密度が0.5 $\text{g}/\text{cc}$ 以上1.0 $\text{g}/\text{cc}$ 以下

(6) 広角X線回折法による(110)/(004)のX線回折ピーク強度比が0.015以上

【請求項2】 核に用いる黒鉛の平均円形度が0.940以上である請求項1に記載の非水電解質二次電池。

【請求項3】 複層構造の炭素質粉末材料のタッピング密度が0.7 $\text{g}/\text{cc}$ 以上1.2 $\text{g}/\text{cc}$ 以下である請求項1又は2に記載の非水電解質二次電池。

【請求項4】 複層構造の炭素質粉末材料のBET法による比表面積が1.0～5.0 $\text{m}^2/\text{g}$ である請求項1～3のいずれかに記載の非水電解質二次電池。

【請求項5】 複層構造の炭素質粉末材料の平均粒径が11～40 $\mu\text{m}$ であり、一番薄い部分の厚さの平均値が4 $\mu\text{m}$ 以上平均粒径以下の請求項1～4のいずれかに記載の非水電解質二次電池。

【請求項6】 正極と負極とこれらの間に配されるセパレータを備え、前記正極はリチウム含有酸化物(化学式 $\text{Li}_x\text{MO}_2$ 、ただし、MはCo、Ni、Mn、Feから選ばれる1種以上の遷移金属、 $x=0$ 以上1.2以下)を活性物質とし、前記負極は、充電および放電によりリチウムイオンがインターカレーションおよびディインターカレーションを可逆的に繰り返すことができる負極材料として、以下の特性を示す塊状の黒鉛粉末を核とし、その核の表面に炭素前駆体を被覆後、不活性ガス雰囲気下で700～2800℃の温度範囲で焼成し、炭素質物の表層を形成させた複層構造の炭素質粉末を用いた非水電解質二次電池。

(1) 広角X線回折法による(002)面の面間隔( $d$

002)が3.37Å未満でかつC軸方向の結晶子の大きさ( $L_c$ )が少なくとも1000Å以上

(2) アルゴンイオンレーザラマンスペクトルにおける1580 $\text{cm}^{-1}$ のピーク強度に対する1360 $\text{cm}^{-1}$ のピーク強度比であるR値が0.3以下でかつ1580 $\text{cm}^{-1}$ ピークの半値幅が24 $\text{cm}^{-1}$ 以下

(3) 平均粒径が10～30 $\mu\text{m}$ でかつ一番薄い部分の厚さの平均値が少なくとも3 $\mu\text{m}$ 以上平均粒径以下

(4) BET法による比表面積が3.5 $\text{m}^2/\text{g}$ 以上10.0 $\text{m}^2/\text{g}$ 以下

(5) タッピング密度が0.5 $\text{g}/\text{cc}$ 以上1.0 $\text{g}/\text{cc}$ 以下

(6) 広角X線回折法による(110)/(004)のX線回折ピーク強度比が0.015以上

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、非水電解質二次電池に係り、特にリチウムイオン二次電池の負極用炭素材に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、非水電解質二次電池としては、高電圧、高容量による高エネルギー密度化を志向して、負極活性物質として金属リチウム、正極活性物質として遷移金属の酸化物や硫化物やセレン化物等のカルコゲン化合物、例えば二酸化マンガンを二硫化モリブデンやセレン化チタンなど、非水電解質としてリチウム塩の有機溶媒溶液からなる有機電解液を用いた、いわゆるリチウム二次電池が検討されている。

【0003】しかしながら、このリチウム二次電池は、正極活性物質として比較的充放電特性が優れた層間化合物を選択することができるが、負極の金属リチウムの充放電特性は必ずしも優れていない。そのために、充放電を繰り返すサイクル寿命を長くすることが難しく、その上、内部短絡による発熱が起こる恐れがあり、安全性に問題があった。すなわち、負極活性物質の金属リチウムは放電により有機電解液中にリチウムイオンとして溶出する。溶出したリチウムイオンは充電により、金属リチウムとして負極表面に析出するが、元のようにすべて平滑に析出せずに、樹枝状または苔状の活性な金属結晶として析出するものがある。活性な金属結晶は電解液中の有機溶媒を分解するとともに、金属結晶自体の表面は不動態被膜で覆われて不活性化し、放電に寄与し難くなる。その結果、充放電サイクルが進むにつれて負極容量が低下するので、セル作製時に、負極容量を正極のそれより著しく大きくする必要があった。また、活性な樹枝状金属リチウム結晶は、セパレータを貫通して正極と接触して、内部短絡する場合がある。内部短絡により、セルは発熱する恐れがある。

【0004】そこで、負極材料として充電および放電により、インターカレーションおよびディインターカレー

ションを可逆的に繰り返すことができる炭素材を用いる、いわゆるリチウムイオン二次電池が提案され、活発に研究開発されて、すでに実用化段階を迎えている。このリチウムイオン二次電池は過充電しない限り、充放電時に、負極表面に活性な樹枝状金属リチウム結晶が析出しないので、安全性の向上が大いに期待できる。さらに、この電池は金属リチウムを負極活物質に用いるリチウム二次電池よりも高率充放電特性とサイクル寿命が著しく優れているので、近年この電池の需要は急速に伸張している。

【0005】4V級のリチウムイオン二次電池の正極活物質としては、放電状態に相当する $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMnO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ などのリチウムと遷移金属の複合酸化物が採用または検討されている。電解質としては、リチウム二次電池と同様に有機電解液やポリマー固体電解質等の非水電解質が用いられる。

【0006】負極材料に黒鉛を用いた場合、リチウムイオンがインターカレーションされて生成する層間化合物の $\text{C}_6\text{Li}$ を基準にした炭素1g当たりの容量の理論値は372mAhである。従って、種々の炭素材において、この比容量の理論値に近付き、かつ実用電池の負極としては、単位体積当たりの容量値、すなわち、容量密度(mAh/cc)が可及的に高くなるものを選ぶべきである。

【0007】各種炭素材のうち、俗にハードカーボンと称される難黒鉛化炭素において、前記した比容量理論値(372mAh/g)を越える材料が見出されて検討が進められている。しかし、難黒鉛化性の非晶質炭素の真比重は小さく、嵩張るので、負極の容量密度を大きくするのは実質的に困難である。その上、充電後の負極電位が金属リチウム電位に近似する程卑とはいえず、放電電位は平坦性も劣る等の課題が多い。

【0008】これに対して、結晶性が高い天然黒鉛および人造黒鉛粉末を負極に用いた場合、充電後の電位は金属リチウム電位に近似し、かつ放電電位の平坦性も優れており、実用電池として、充放電特性が向上するので、最近では黒鉛系粉末が負極材料の主流となりつつある。

【0009】そのなかにあつて、リチウムイオン二次電池の負極用黒鉛粉末の平均粒径が大きければ、高率での充放電特性および低温における放電特性が劣る傾向がある。

【0010】そこで、粉末の平均粒径を小さくすれば、高率充放電特性および低温放電特性は向上するが、徒らに平均粒径を小さくし過ぎると、粉末の比表面積が大きくなり過ぎることによって、初充電により粉末中に挿入されたリチウムが第1サイクル以降の放電に寄与できない不可逆容量が大きくなる問題が生ずる。この現象は高エネルギー密度化志向に対して致命的な欠点であるとともに、100℃を越えるような高温下で電池を放置した

場合、有機電解液中の溶媒を分解させて、自己放電するだけでなく、セル内圧を高めて漏液事故を起こす恐れがあり、電池の信頼性を低下させる原因となっていた。

【0011】以上のことから、負極用黒鉛粉末には適切な比表面積および平均粒径が重要になることは容易に理解される。そのような観点から提案された発明が例えば、特開平6-295725号公報において、BET法による比表面積が $1\sim 10\text{m}^2/\text{g}$ であり、平均粒径が $10\sim 30\mu\text{m}$ であり、かつ、粒径 $10\mu\text{m}$ 以下の粉末の含有率および粒径 $30\mu\text{m}$ 以上の粉末の含有率の少なくとも一方が10%以下である黒鉛粉末を使用することが開示されている。さらに、特開平7-134988号公報においては、石油ピッチを低温で熱処理して生成するメソカーボンマイクロビーズを黒鉛化し、広角X線回折法による(002)面の面間隔(d002)が $3.36\sim 3.40\text{\AA}$ で、BET法による比表面積が $0.7\sim 5.0\text{m}^2/\text{g}$ である球状黒鉛粉末を使用することが開示されている。また、特開平5-307959号公報において比表面積が $20\text{m}^2/\text{g}$ 以下で核の炭素物質の1/2以下の比表面積を有する多相炭素物質を使用することが開示されている。

#### 【0012】

【発明が解決しようとする課題】前述した発明は、リチウムイオン二次電池の高率充放電特性および低温時の放電特性の向上に極めて効果的であるだけでなく、宿命的ともいえる、サイクル初期に決定づけられる不可逆容量の低減に効果的であった。しかし、高温下での放置による保存性や信頼性に対して不十分であり、負極の比容量(mAh/g)および容量密度(mAh/cc)の点でも不満が残っていた。本発明は、リチウム二次電池のさらなる信頼性および高エネルギー密度化の改善をはかることをその目的とする。

#### 【0013】

【課題を解決するための手段】前述したリチウムイオン二次電池における課題を解決するために、本発明は、

(1) 広角X線回折法による(002)面の面間隔(d002)が $3.37\text{\AA}$ 未満でかつC軸方向の結晶子の大きさ(Lc)が少なくとも $1000\text{\AA}$ 以上

(2) アルゴンイオンレーザーラマンスペクトルにおける $1580\text{cm}^{-1}$ のピーク強度に対する $1360\text{cm}^{-1}$ のピーク強度比であるR値が0.3以下でかつ $1580\text{cm}^{-1}$ ピークの半値幅が $24\text{cm}^{-1}$ 以下

(3) 平均粒径が $1.0\sim 30\mu\text{m}$ でかつ一番薄い部分の厚みが少なくとも $3\mu\text{m}$ 以上平均粒径以下

(4) BET法による比表面積が $3.5\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $10.0\text{m}^2/\text{g}$ 以下

(5) タッピング密度が $0.5\text{g/cc}$ 以上 $1.0\text{g/cc}$ 以下

(6) 広角X線回折法による(110)/(004)のX線回折ピーク強度比が0.015以上の特性を示す塊

状の黒鉛粉末を核とし、その核の表面に炭素前駆体を被覆後、不活性ガス雰囲気下で700～2800℃の温度範囲で焼成し、炭素質物の表層を形成させた複層構造の炭素質粉末を負極材料として用いることにより、初期サイクルに認められる不可逆容量を可及的に小さくすると共に、高温下での放置における電池の保存性および信頼性を向上し、優れた高率放電特性および低温における放電特性を確保し、かつ比容量が高い非水電解質二次電池の実現を可能にしたものである。

#### 【0014】

【発明の実施の形態】本発明の請求項1に記載の発明は、正極と負極とこれらの間に配されるセパレータを備え、前記負極は、充電および放電によりリチウムイオンがインターカレーションおよびディインターカレーションを可逆的に繰り返すことができる負極材料として、

(1) 広角X線回折法による(002)面の面間隔( $d_{002}$ )が3.37Å未満でかつC軸方向の結晶子の大きさ( $L_c$ )が少なくとも1000Å以上

(2) アルゴンイオンレーザラマンスペクトルにおける1580 $\text{cm}^{-1}$ のピーク強度に対する1360 $\text{cm}^{-1}$ のピーク強度比であるR値が0.3以下でかつ1580 $\text{cm}^{-1}$ ピークの半値幅が24 $\text{cm}^{-1}$ 以下

(3) 平均粒径が10～30 $\mu\text{m}$ でかつ一番薄い部分の厚みが少なくとも3 $\mu\text{m}$ 以上平均粒径以下

(4) BET法による比表面積が3.5 $\text{m}^2/\text{g}$ 以上10.0 $\text{m}^2/\text{g}$ 以下

(5) タッピング密度が0.5 $\text{g/cc}$ 以上1.0 $\text{g/cc}$ 以下

(6) 広角X線回折法による(110)/(004)のX線回折ピーク強度比が0.015以上の特性を示す塊状の黒鉛粉末を核とし、その核の表面に炭素前駆体を被覆後、不活性ガス雰囲気下で700～2800℃の温度範囲で焼成し、炭素質物の表層を形成させた複層構造の炭素質粉末を用いた非水電解質二次電池にすることにより、リチウムイオン二次電池の諸特性を改善するとともに、高エネルギー密度化を達成し得るものである。

【0015】上記(1)～(6)の特性を有する塊状黒鉛粒子は高純度で、かつ高結晶性の天然又は人造の鱗状又は鱗片状黒鉛を角取りの粉碎や断片的粉碎、球状化粉碎後篩分けの過程で黒鉛粉末の厚さが大きいもの、すなわち鱗片状粒子のなかでも球形に近いものを集めることにより、徒らに比表面積を増大させず、タッピング密度が0.5以上の粒子を得ることができる。またこの時の広角X線回折法による(110)/(004)のX線回折ピーク強度比が0.015以上を示すものが良く、さらに平均円形度(粒子面積相当円の周囲長を分子とし、撮像された粒子投影像の周囲長を分母とした比率で、粒子像が真円に近いほど1となり、粒子像が細長いあるいはデコボコしているほど小さい値になる)は0.940以上と形状ファクターとしては球状化しているものが良

い。一例として流体エネルギー粉碎機により鱗片状黒鉛粒子をさらに微粉碎する過程で、角取りしてディスク状またはタブレット状粒子に粉碎後篩分けする方法があげられるが、上記(1)～(6)の物性を示す黒鉛粒子であれば作成方法は特に限定されるものではない。

【0016】上記黒鉛粉末の平均粒径が10～30 $\mu\text{m}$ が好適に用いられるが、12～26 $\mu\text{m}$ がより好ましく、15～23 $\mu\text{m}$ が最も好ましい。この時、粒径10 $\mu\text{m}$ 未満の粉末の含有率を20%以下、好ましくは10%以下、又は粒径25 $\mu\text{m}$ を越える粉末の含有率を20%以下、好ましくは10%とすると更に好ましい。更に粒径10 $\mu\text{m}$ 未満および粒径25 $\mu\text{m}$ を越える粉末の含有率がそれぞれ20%以下、好ましくは10%以下および20%以下、好ましくはそれぞれ10%以下とすると最も好ましい。BET法による比表面積は3.5～10.0 $\text{m}^2/\text{g}$ の範囲のものをを用いることができるが、4.0～8.0 $\text{m}^2/\text{g}$ が好ましく、4.0～7.0 $\text{m}^2/\text{g}$ が最も好ましい。

【0017】リチウムイオンがインターカレーションされて生成する層間化合物の $\text{C}_6\text{Li}$ を基準にした炭素1g当たりの容量の理論値は372 $\text{mAh}$ であるが、このようにして選定した黒鉛粒子は、充放電レートを0.2 $\text{mA}/\text{cm}^2$ とした、リチウム金属対極を用いた半電池による電気容量測定を行い、比容量が330 $\text{mAh}/\text{g}$ 以上、より好ましくは350 $\text{mAh}/\text{g}$ 以上と上記理論容量に近ければ近いものほど好適に用いられる。

【0018】本発明で用いることのできる黒鉛粒子核表面を被覆するための炭素前駆体としてはまず、液相で炭素化を進行させる有機物として、軟ピッチから硬ピッチまでのコールタールピッチ、石炭液化油等の石炭系重質油、アスファルテン等の直流系重質油、原油、ナフサなどの熱分解時に副生するナフサタール等分解系重質油等の石油系重質油、分解系重質油を熱処理することで得られる、エチレンタールピッチ、FCCデカントオイル、アシュランドピッチなど熱処理ピッチ等を用いることができる。さらにポリ塩化ビニル、ポリビニルアセテート、ポリビニルブチラール、ポリビニルアルコール等のビニル系高分子と3-メチルフェノールフォルムアルデヒド樹脂、3,5-ジメチルフェノールフォルムアルデヒド樹脂等の置換フェノール樹脂、アセナフチレン、デカシクレン、アントラセンなどの芳香族炭化水素、フェナジンやアクリジンなどの窒素環化合物、チオフェンなどのイオウ環化合物などの物質があげられる。また、固相で炭素化を進行させる有機物としては、セルロースなどの天然高分子、ポリ塩化ビニリデンやポリアクリロニトリルなどの鎖状ビニル樹脂、ポリフェニレン等の芳香族系ポリマー、フルフリルアルコール樹脂、フェノール-ホルムアルデヒド樹脂、イミド樹脂等熱硬化性樹脂やフルフリルアルコールのような熱硬化性樹脂原料などがあげられる。これらの有機物を必要に応じて、適宜溶媒

を選択して溶解希釈することにより、黒鉛粒子核の表面に付着させ、使用することができる。

【0019】本願発明においては、通常、かかる黒鉛粒子核と炭素前駆体を混合したものを加熱し中間物質を得て、その後炭化焼成、粉碎することにより、最終的に黒鉛粒子核の表面に炭素質物の表層を形成させた複層構造の炭素質粉末を得るが、複層構造の炭素質粉末中の炭素質物の割合は50重量%以下0.1重量%以上、好ましくは25重量%以下0.5重量%以上、更に好ましくは15重量%以下1重量%以上、特に好ましくは10重量%以下2重量%以上となるように調整する。

【0020】一方、本願発明のかかる複層炭素質物を得るための製造工程は以下の4工程に分けられる。

【0021】第1工程

黒鉛粒子と炭素前駆体、更に必要に応じて溶媒とを種々の市販の混合機や混練機等を用いて混合し、混合物を得る工程。

【0022】第2工程

必要に応じ前記混合物を攪拌しながら加熱し、溶媒を除去した中間物質を得る工程。

【0023】第3工程

前記混合物又は中間物質を、窒素ガス、炭酸ガス、アルゴンガス等の不活性ガス雰囲気下で700℃以上2800℃以下に加熱し、炭素化物質を得る工程。

【0024】第4工程

前記炭素化物質を必要に応じて粉碎、解砕、分級処理など粉体加工する工程。

【0025】これらの工程中第2工程及び第4工程は場合によっては省略可能であり、第4工程は第3工程の前に行ってもよい。

【0026】また、第3工程の加熱処理条件としては、熱履歴温度条件が重要である。その温度下限は炭素前駆体の種類、その熱履歴によっても若干異なるが通常700℃以上、好ましくは900℃以上である。一方、上限温度は基本的に黒鉛粒子核の結晶構造を上回る構造秩序を有しない温度まで上げることができる。従って熱処理の上限温度としては、通常2800℃以下、好ましくは2000℃以下、更に好ましくは1500℃以下が好ましい範囲である。このような熱処理条件において、昇温速度、冷却速度、熱処理時間などは目的に応じて任意に設定する事ができる。また、比較的低温領域で熱処理した後、所定の温度に昇温する事もできる。なお、本工程に用いる反応機は回分式でも連続式でも又、一基でも複数基でもよい。

【0027】このようにして炭素質物の表層を形成させた本願発明の複層構造の炭素質粉末材料は、ラマンスペクトル分析によるピーク強度比R値や、X線広角回折の回折図において得られるd002、Lcの値において、核となる黒鉛材料の結晶化度を上回らないこと、すなわちR値は核のその値以上で、半値幅 $\Delta v$ は、核のその値

以上、d002値は、核のその値以上で、Lcは核のその値以下であることが好ましい。具体的な複層構造の炭素質粉末材料のR値としては、0.01以上1.0以下、好ましくは0.05以上0.8以下、より好ましくは0.1以上0.6以下、さらに好ましくは0.2以上0.4以下の範囲で、かつ、核の値以上であることが挙げられる。また、平均粒径が11~40 $\mu\text{m}$ のものが好適に用いられるが、13~30 $\mu\text{m}$ がより好ましく、16~25 $\mu\text{m}$ が最も好ましい。この時、粒径10 $\mu\text{m}$ 未満の粉末の含有率を20%以下、好ましくは10%以下、又は粒径25 $\mu\text{m}$ を越える粉末の含有率を20%以下、好ましくは10%以下とすると更に好ましい。更に粒径10 $\mu\text{m}$ 未満および粒径25 $\mu\text{m}$ を越える粉末の含有率がそれぞれ20%以下、好ましくは10%以下および20%以下、好ましくはそれぞれ10%以下とすると最も好ましい。また、粒子の一番薄い部分の厚さの平均値が4 $\mu\text{m}$ 以上平均粒径以下であるものが好ましい。更にBET法による比表面積が1.0~5.0 $\text{m}^2/\text{g}$ 、より好ましくは1.5~4.0 $\text{m}^2/\text{g}$ 、更に好ましくは2.0~3.5 $\text{m}^2/\text{g}$ のものが好適に用いられる。複層構造の炭素質粉末材料のタッピング密度は炭素被覆により使用した核黒鉛材料よりも更に向上するが、0.7~1.2 $\text{g/cc}$ の範囲に制御することが望ましい。このような範囲に入る炭素質粉末をバインダーや各種添加剤とともに混合し、銅やニッケル等の集電体上に塗布や圧着などの方法により電極として使用できるよう成形する。そのうち、平板プレスやロールプレス等で圧延することにより電極上の活物質層の密度（以下極板密度と呼ぶ）を調整する。この時、極板密度を1.2より大きく1.6以下とすることにより、より好ましくは1.3以上1.5以下とすることにより電池の低温放電時や高率放電時の電池容量を低下させることなく、電池の単位体積当たりの容量を最大に引き出すことができるようになる。このようにして作成した負極と通常使用されるリチウムイオン電池用の金属カルコゲナイド系正極を組み合わせ構成した電池は、4V級の高電圧を実現でき、かつ、容量が大きく、初期サイクルに認められる不可逆容量が小さく、高温下での放置における電池の保存性および信頼性が高く、高率放電特性及び低温における放電特性に極めて優れる。この場合のカルコゲナイド系正極は $\text{Li}_x\text{MO}_2$ （Mは1種以上の遷移金属、 $x=0\sim 1.2$ ）が好適であり、特に、 $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{NiO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  および、それらのCo、Ni、Mnの一部を他の遷移金属などの元素で置換したものが好適である。

【0028】本発明は特に電解液を限定するものではないが、上記4V級正極と本発明の負極を用いた電池に用いられる電解液の溶媒としては耐酸化性及び低温特性に優れるエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネートなどの環状カーボネート1種

以上と、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネートなどの鎖状カーボネート1種以上との混合溶媒を主成分とするのが好適である。また、必要に応じて、脂肪族カルボン酸エステルやエーテル類などの他の溶媒を混合できる。混合比率は、体積換算で環状カーボネートが溶媒全体の5～50%特に15～40%、鎖状カーボネートが10～90%、特に20～80%の範囲が好ましい。

【0029】また、正極に3V級などの比較的低電位の材料を使用する場合は、上記溶媒以外の溶媒も使用できる。

【0030】これらの溶媒の溶質にはリチウム塩が使用される。一般的に知られているリチウム塩には $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiSCN}$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiCF}_3\text{CO}_2$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ などがある。

【0031】上記以外の電池構成上必要な部材の選択については何ら制約を設けるものではない。

【0032】上記炭素質物の表層を形成させた複層構造の炭素質粉末材料を負極として用いた電池は、炭素質物の表層を形成させない黒鉛粒子や上記(1)～(6)の特性を有しない黒鉛粒子を用いて炭素質物の表層を形成させた複層構造の炭素質粉末材料を負極として用いた電池に比べ、高率充放電性能および低温での高率放電性能を向上する。その上、高温下でも電解液中の有機溶媒を分解させ難く、セル内圧の上昇をさせ難くなるため従来問題であった電解液の漏液事故を防ぐことができる。また、複層構造の炭素質粉末にすることで比表面積が小さくなるため、高温下でも電解液中の有機溶媒を分解させ難く、高温での電池性能の劣化を小さくすることができる。

#### 【0033】

【実施例】以下、本発明の実施形態について、図表を用いて詳細に説明する。

#### 【0034】(測定法)

##### (1) 体積基準平均粒径

界面活性剤にポリオキシエチレン(20)ソルビタンモノラウレート(2vol%)水溶液を約1cc用い、これを予め炭素質粉末に混合し、しかる後にイオン交換水を分散媒として、堀場製作所社製レーザー回折式粒度分布計「LA-700」にて、体積基準平均粒径(メジアン径)を測定した。

##### 【0035】(2) タッピング密度

(株)セイシン企業社製粉体密度測定器「タップデンサー KYT-3000」を用い、サンプルが透過する篩には、目開き300 $\mu\text{m}$ の篩を使用し、20ccのタッピングセルに粉体を落下させ、セルが満杯に充填された後、ストローク長10mmのタッピングを1000回行って、その時のタッピング密度を測定した。

##### 【0036】(3) BET比表面積測定

大倉理研社製AMS-8000を用い、予備乾燥として350℃に加熱し、15分間窒素ガスを流した後、窒素ガス吸着による相対圧0.3におけるBET1点法によって測定した。

##### 【0037】(4) X線回折

試料に対して約15%のX線標準高純度シリコン粉末を加えて混合し、試料セルに詰め、グラファイトモノクロメーターで単色化した $\text{CuK}\alpha$ 線を線源とし、反射式ディフラクトメーター法によって、広角X線回折曲線を測定した。測定により得られた広角X線回折曲線を学振法に基づき、(002)面の面間隔( $d_{002}$ )およびC軸方向の結晶子の大きさ( $L_c$ )を測定した。

##### 【0038】(5) ラマン測定

日本分光社製NR-1800を用い、波長514.5nmのアルゴンイオンレーザー光を用いたラマンスペクトル分析において、1580 $\text{cm}^{-1}$ の付近のピークPAの強度IA、1360 $\text{cm}^{-1}$ の範囲のピークPBの強度IBを測定し、その強度の比 $R = IB/IA$ を測定した。また、1580 $\text{cm}^{-1}$ の付近のピークPAの半値幅を波数( $\text{cm}^{-1}$ )を単位として求めた。試料の調製にあたっては、粉末状態のものを自然落下によりセルに充填し、セル内のサンプル表面にレーザー光を照射しながら、セルをレーザー光と垂直な面内で回転させて測定を行った。

##### 【0039】(6) 炭素粉末の一番薄い部分の厚さの平均値

炭素粉末の厚さの平均値は、各供試黒鉛粉末を金型を用い加圧成形した後、成型体を加圧方向と平行に切断した面のSEM像から求めた。すなわち、炭素粉末の一番薄い部分の厚さ方向の値を100個以上測定し、その平均値を求めた。

##### 【0040】(7) (110)/(004)のX線ピーク強度比の測定

(110)/(004)のX線ピーク強度比は金型を用い、炭素粉末を加圧し、密度約1.7 $\text{g/cc}$ のペレット状に成形し、広角X線回折測定により得られる(110)/(004)のピーク強度比を算出し、その平均値を求めた。(004)面と(110)面の回折線は黒鉛結晶の炭素六員環網状平面並びにその垂直面での回折線である。鱗片形状の多い場合、ディスク状またはタブレット状の黒鉛粒子が多い場合に比べて、ペレット作成時に加圧面と平行方向に黒鉛粒子が選択的に配向する。従って、ディスク状またはタブレット状の黒鉛粒子に比べて鱗片状粒子が多くなると(110)/(004)ピーク強度比は小さくなる。

##### 【0041】(8) 平均円形度の測定

東亜医用電子社製フロー式粒子像分析装置「FPIA-1000」を使用し、水に分散した黒鉛粒子をCCDカメラで1/30秒ごとに撮像し、その粒子像をリアルタ

イム解析することにより全粒子に対する平均円形度の算出を行った。分散媒にはイオン交換水を使用し、界面活性剤には、ポリオキシエチレン（20）ソルビタンモノラウレートを使用した。平均円形度とは、粒子投影面積相当円の周囲長を分子とし、撮像された粒子投影像の周囲長を分母とした比率で、粒子像が真円に近いほど1となり、粒子像が細長いあるいはデコボコしているほど小さい値になる。

【0042】（基礎実験例1）図1はリチウムイオン二次電池の負極の可逆容量および不可逆容量を測定するためのコイン形セルの断面図である。図1において、ステンレス鋼製セルケース1の内底面にステンレス鋼製のエキスパンドメタルからなるグリッド3を予めスポット溶接しておき、このグリッド3とリチウムイオン二次電池の負極用炭素粉末を主成分とする合剤を缶内成型法により炭素電極5として一体に固定する。炭素電極5の合剤は、供試用炭素粉末とアクリル系結着剤とを重量比で100：5の比率で混合したものである。ステンレス鋼製のふた2の周縁には、ポリプロピレン製ガスケット7が嵌着されており、かつ、ふた2の内面には金属リチウム4が圧着されている。炭素電極5に非水電解質を注加含浸させた後、微孔性ポリエチレン膜からなるセパレータ6を介してガスケット7付のふた2をセルケース1にカップリングし、セルケース1の上縁開口部を内方向にカールさせて封口する。なお、非水電解質としては、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとの体積比

1：1の混合溶媒に六フッ化リン酸リチウムを1mol/lの濃度に溶解させた有機電解液を用いた。炭素電極5に14種類の供試炭素粉末を用いてセルを作製し、炭素電極5を正極、金属リチウム電極4を負極として、20℃のもとで電流密度0.3mA/cm<sup>2</sup>の定電流で充電および放電する。セル電圧が0Vになるまで炭素にリチウムをインターカレートした後、セル電圧が1.0Vになるまで炭素からリチウムをディインターカレートして求めた量を可逆容量とする。インターカレートに要した電気量から可逆容量を除いた値を不可逆容量とした。なお、これらテストセルの充放電終止電圧値は、負極炭素／正極LiCoO<sub>2</sub>系の実用電池の充電終止電圧4.20Vおよび放電終止電圧2.75Vにほぼ相当する。

【0043】常法により粉碎して得られる鱗片状人造黒鉛、天然黒鉛および種々の粉碎方法によりタッピング密度を向上させた人造及び天然黒鉛粉末（試料No. 1～15）およびそれらとの比較試料として、特開平7-134988号公報に開示されているメソカーボンマイクロビーズを黒鉛化した球状のメソカーボンマイクロビーズ（MCMB、試料No. 16）および石油ピッチコークス粉末（試料No. 17）を負極用供試炭素粉末とし、それら粉末の物性値と前述した可逆容量と不可逆容量とを表1にまとめて示す。

【0044】

【表1】

試料 No.	原材料	製造元	商品名	粉末物性値										電気特性	
				d002 (Å)	Lc (Å)	ラマン R 値	ラマン 半値幅 (cm <sup>-1</sup> )	平均 粒径 (μm)	比表 面積 (m <sup>2</sup> /g)	電解液 平均 厚さ (μm)	タッピ ング 密度 (g/cc)	平均 円形度	(110)/ (004)	可逆 容量 (mAh/g)	不可逆 容量 (mAh/g)
1	人造黒鉛	ティムカル	KS15	3.36	1000 以上	0.16	21.1	7.8	14.5	1.1	0.32	0.928	0.008	351	53
2	人造黒鉛	ティムカル	KS25	3.36	1000 以上	0.16	21.4	10.1	11.9	1.3	0.40	0.925	0.009	353	43
3	人造黒鉛	ティムカル	KS44	3.36	1000 以上	0.15	22.2	18.8	9.3	1.8	0.41	0.919	0.010	359	36
4	人造黒鉛	ティムカル	KS75	3.36	1000 以上	0.15	22.2	23.7	7.2	2.1	0.44	0.918	0.011	353	35
5	人造黒鉛	日本黒鉛	SP-10	3.35	1000 以上	0.18	21.2	32.5	6.9	2.4	0.41	0.927	0.012	353	32
6	人造黒鉛	日本黒鉛	SP-20	3.36	1000 以上	0.15	24.0	14.9	8.7	1.8	0.23	0.937	0.010	356	40
7	天然黒鉛	エスイーシー	SNO10	3.35	1000 以上	0.19	20.9	10.4	8.7	2.0	0.46	0.919	0.008	362	39
8	天然黒鉛	エスイーシー	SNO15	3.35	1000 以上	0.17	21.5	12.9	7.8	2.3	0.46	0.927	0.009	361	35
9	天然黒鉛	エスイーシー	SNO20	3.36	1000 以上	0.16	21.6	18.7	6.8	2.5	0.48	0.930	0.009	358	34
10	天然黒鉛	日本黒鉛	ACP-20NB	3.36	1000 以上	0.18	21.6	19.0	4.9	5.4	0.64	0.947	0.038	354	23
11	天然黒鉛	日本黒鉛	ASP-20NB	3.36	1000 以上	0.17	21.1	16.7	4.9	6.3	0.66	0.943	0.039	357	20
12	人造黒鉛	日本黒鉛	SP-20NB	3.36	1000 以上	0.20	20.9	15.7	6.6	3.5	0.61	0.942	0.032	360	26
13	天然黒鉛	中越黒鉛	H-0	3.36	1000 以上	0.21	22.0	22.3	5.6	5.6	0.65	0.940	0.035	358	24
14	天然黒鉛	中越黒鉛	H-1	3.36	1000 以上	0.18	21.8	18.4	5.8	6.5	0.79	0.941	0.038	355	24
15	天然黒鉛	中越黒鉛	H-2	3.36	1000 以上	0.24	22.1	17.7	6.4	5.8	0.70	0.940	0.039	356	26
16	人造黒鉛	大阪ガス	MCMB	3.37	700	0.19	25.4	5.3	2.9	5.3	1.10	0.966	0.120	295	18
17	人造黒鉛	日本黒鉛	GMW-20NB	3.37	750	0.32	25.0	17.2	5.3	8.1	0.95	0.961	0.110	298	27

【0045】表1の結果からLcが1000Å未満である比較試料の球状黒鉛粉末(試料No. 16)およびコークス粉末(試料No. 17)は、不可逆容量は比較的小さいが、エネルギー密度に大きく影響する可逆容量はどちらも300mAh/g未満と小さかった。これらに対して、原材料が天然黒鉛および人造黒鉛粉末の試料No. 1~15の可逆容量はすべて少なくとも350mAh/gで、比容量の理論値(372mAh/g)に近似した値となった。これらのなかで、試料No. 10~15の黒鉛粉末の不可逆容量は20~26mAh/gで、他の黒鉛粉末(試料No. 1~9)のそれより小さいこ

とが注目される。

【0046】本発明の前提条件として広角X線回折による(002)面の面間隔(d002)が3.37Å未満であり、C軸方向の結晶子の大きさ(Lc)が少なくとも1000Å以上である結晶化度および純度が高い天然黒鉛または人造黒鉛をリチウムイオン二次電池の負極材に用いることより高水準の可逆容量が得られることが理解される。

【0047】(基礎実験例2)基礎実験例1で、可逆容量および不可逆容量を求めた負極用炭素粉末(試料No. 1~17)を用いて、円筒形セルを作製し、低温に

における高率放電特性および充電状態で高温放置した場合の漏液性を測定した。

【0048】図2は渦巻状電極群構成の円筒形セルの断面図である。図2において、各1枚の帯状正極10と負極11とを微孔性ポリエチレン膜からなるセパレータ12を介して渦巻状に捲回して電極群が構成される。正極10は活物質材料のリチウムとコバルトとの複合酸化物である $\text{LiCoO}_2$ と導電材のカーボンブラックと結着剤のポリ四フッ化エチレン(PTFE)とを重量比で100:3:10の割合で混合したペーストを集電体であるアルミニウム箔の両面に塗着、乾燥後ロールプレスし、所定寸法に裁断したものである。なお、結着剤のPTFEはディスパージョン溶液のものをを用いた。正極10のアルミニウム箔には、正極リード片13がスポット溶接されている。負極11は供試炭素粉末にアクリル系結着剤溶液を加えて混合したペーストを集電体である銅箔の両面に塗着、乾燥後ロールプレスし、所定の寸法に裁断したものである。負極11の銅箔には負極リード片14がスポット溶接されている。捲回した電極群の下面に底部絶縁板15を装着して、ニッケル鍍鋼板製のセルケース16内に収容した後、負極リード片14をセルケース16の内底面にスポット溶接する。その後電極群上に上部絶縁板17を載置してからセルケース16の開口部の所定位置に溝入れし、所定量の有機電解液を注入含浸させる。有機電解液としては基礎実験例1と同じ有機電解液を用いた。その後、周縁にガスケット18が嵌着

された封口板19の内底面に正極リード片13をスポット溶接する。封口板19をセルケース16の開口部にガスケット18を介して嵌め込んで、セルケース16の上縁を内方向にカールして封口すればセルは完成する。

【0049】各セルの放電容量は負極容量で規制されるようにし、種類にかかわらず各セルの負極用炭素粉末重量を同じにした。他の部品材料の使用量、作製方法は全く同じにして負極用炭素粉末の比較ができるようにした。

【0050】17種類の負極用炭素粉末を用いたセルA～Q各5セルについて、20℃ですべてのセルを100mA(1/5C)定電流で各セルの端子電圧が4.2Vになるまで充電した後、100mA(1/5C)定電流で2.75Vまで放電して、1/5C放電容量を求めた。その後、同様に充電した後500mA(1C)定電流で2.75Vまで放電して、1C放電容量を求めた。次いで、20℃で充電した後、-20℃で24時間放置し、同じ-20℃で1C放電容量を求めた。各セルを20℃に静置し、セルの温度が20℃に復してから同じ電池で充電した後、100℃で1日放置し、セルの温度が20℃になってから漏液の有無を全セルについて観察した。

【0051】供試炭素粉末の物性値に対比して、前述した電池性能(5セルの平均値)をまとめて表2に示す。

【0052】

【表2】

試料 No.	原材料	製造元	商品名	セル記号	電池性能			
					1/5C 放電容量	1C 放電容量	-20℃1C 放電容量	高温放置後 漏液数
1	人造黒鉛	ティムカル	KS15	A	511	501	450	5/5
2	人造黒鉛	ティムカル	KS25	B	532	523	452	3/5
3	人造黒鉛	ティムカル	KS44	C	539	521	410	2/5
4	人造黒鉛	ティムカル	KS75	D	549	508	357	0/5
5	人造黒鉛	日本黒鉛	SP-10	E	537	483	267	1/5
6	人造黒鉛	日本黒鉛	SP-20	F	541	528	433	2/5
7	天然黒鉛	エスイーシー	SNO10	G	538	522	473	3/5
8	天然黒鉛	エスイーシー	SNO15	H	545	531	452	2/5
9	天然黒鉛	エスイーシー	SNO20	I	536	520	407	1/5
10	天然黒鉛	日本黒鉛	ACP-20NB	J	554	543	421	0/5
11	天然黒鉛	日本黒鉛	ASP-20NB	K	561	550	445	0/5
12	人造黒鉛	日本黒鉛	SP-20NB	L	557	546	440	0/5
13	天然黒鉛	中越黒鉛	H-0	M	553	541	420	0/5
14	天然黒鉛	中越黒鉛	H-1	N	554	545	440	0/5
15	天然黒鉛	中越黒鉛	H-2	O	560	548	445	0/5
16	人造黒鉛	大阪ガス	MCMB	P	478	463	417	0/5
17	人造黒鉛	日本黒鉛	GMW-20NB	Q	483	468	372	0/5

【0053】表2から、表1で示した可逆容量が小さかった試料No. 16および17の20℃での1/5Cおよび1C放電容量は低い、試料No. 1～15の黒鉛粉末のそれらは相対的に大きい。しかしながら試料No. 1～15の中で、低温における高率放電容量（-20℃、1C）が400mA以上を示したのは、試料No. 1、2、3、6、7、8、9、10、11、12、13、14、および15の黒鉛粉末によるセルA、B、C、F、G、H、I、J、K、L、M、N、およびOであった。さらに、高温放置後に漏液が全く認められなかったのは、試料No. 4、10、11、12、13、1

4、15、16、および17の炭素粉末によるセルD、J、K、L、M、N、O、P、およびQであった。これらの結果からすべての電池性能にわたって優れていたのは試料No. 10、11、12、13、14および15の黒鉛粉末によるセルJ、K、L、M、NおよびOであった。

【0054】（実施例及び比較例）基礎実験例2で1/5C放電容量、1C放電容量、-20℃での1C放電容量および高温下で放置した場合の漏液性を測定したセルで、すべての電池特性にわたって優れていた試料No. 10、11、12、13、14および15の黒鉛粉末に

よるセルJ、K、L、M、NおよびOの電池を高温下で放置した後、基礎実験例2に記載した充放電条件で20℃での1/5C放電容量を求めたところ、高温下で放置する前の1/5C放電容量に比べ、70～80%の放電容量しか示さなかった。これらのセルは、高温下での放置による漏液事故は皆無であり、電池の信頼性は向上したものの、電池特性の劣化が激しく、高温下に放置された場合においても、電池特性の劣化を小さくする必要がある。

【0055】そこで、基礎実験例2で電池性能を測定した負極用炭素粉末（試料No. 1～17）をそれぞれ核として、ナフサ分解時に得られる石油系タールピッチを炭素前駆体として用いて炭素化後5重量%になるよう被覆後、不活性ガス流の下、最終的に1200℃で熱処理

した。その後、室温まで冷却後、粉碎機を用いて解砕し、一定の粒径分布をもった炭素系複合粉末を得た。こうして核の表面上に新しい炭素質物の表層を形成させた複層構造の炭素質粉末（試料No. 18～34）を作成し、負極用供試炭素粉末とした。

【0056】17種類の負極用炭素粉末を用いた以外、基礎実験例2と同様にそれぞれセルR～AH各5セル作製し、同様の電池性能を測定したのに加えて、高温放置後漏液が見られなかったセルの1/5C放電容量を測定した。

【0057】供試炭素粉末の物性値に対して前述した電池性能をまとめて表3に示す。

【0058】

【表3】

試料 No.	核材 試料 No.	原材料	製造元	商品名	粉末物性値				セル 記号	電池性能					
					平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	比表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	最厚部 平均 厚さ ( $\mu\text{m}$ )	タッピン 密度 ( $\text{g/cc}$ )		1/5C 放電 容量 (mAh)	1C放 電容量 (mAh)	-20℃ 1C放 電容量 (mAh)	高温 放置 後漏 液数	高温放 置後 1/5C 放電 容量 (mAh)	高温放 置前後 の1/5C 放電 容量比 (%)
18	1	人造黒鉛	ティムカル	KS15	12.0	4.9	1.9	0.47	R	520	513	448	4/5	-	-
19	2	人造黒鉛	ティムカル	KS25	12.4	4.5	2.4	0.57	S	542	530	454	2/5	-	-
20	3	人造黒鉛	ティムカル	KS44	17.7	4.2	2.6	0.61	T	549	532	411	1/5	-	-
21	4	人造黒鉛	ティムカル	KS75	23.2	3.1	3.1	0.74	U	553	520	357	0/5	455	82.3
22	5	人造黒鉛	日本黒鉛	SP-10	38.8	2.5	3.3	0.62	V	547	490	269	1/5	-	-
23	6	人造黒鉛	日本黒鉛	SP-20	22.9	4.8	2.7	0.57	W	549	535	434	2/5	-	-
24	7	天然黒鉛	エスイーシー	SNO10	18.6	4.1	3.1	0.82	X	541	530	475	2/5	-	-
25	8	天然黒鉛	エスイーシー	SNO15	21.4	3.7	3.2	0.81	Y	554	537	452	1/5	-	-
26	9	天然黒鉛	エスイーシー	SNO20	25.2	2.9	3.4	0.83	Z	542	528	409	1/5	-	-
27	10	天然黒鉛	日本黒鉛	ACP-20NB	20.2	2.6	8.1	0.81	AA	566	552	423	0/5	531	93.8
28	11	天然黒鉛	日本黒鉛	ASP-20NB	21.4	2.8	10.2	0.88	AB	569	559	447	0/5	534	93.8
29	12	人造黒鉛	日本黒鉛	SP-20NB	21.5	2.8	4.9	0.70	AC	567	549	443	0/5	532	93.8
30	13	天然黒鉛	中越黒鉛	H-0	24.8	2.3	7.6	0.85	AD	560	550	425	0/5	530	94.6
31	14	天然黒鉛	中越黒鉛	H-1	24.0	2.4	10.5	0.94	AE	561	552	458	0/5	532	94.8
32	15	天然黒鉛	中越黒鉛	H-2	21.2	2.6	8.3	0.92	AF	563	557	462	0/5	537	95.4
33	16	人造黒鉛	大阪ガス	MCMB	6.5	1.8	6.1	1.26	AG	485	370	415	0/5	450	92.8
34	17	人造黒鉛	日本黒鉛	GMW-20NB	17.2	1.6	8.7	1.05	AH	487	473	374	0/5	452	92.8

【0059】表3から、複層構造の炭素質粉末にすることによる1/5C放電容量、1C放電容量、-20℃1C放電容量の変化は見られなかった。しかしながら、基礎実験例2で漏液が見られた試料No. 1、2、3、5、6、7、8および9を核にした複層構造の炭素質粉末試料（No. 18、19、20、22、23、24、25、26）によるセルR、S、T、V、W、X、Y、Zの漏液数は減少する傾向を示したが、漏液を止めるには不十分であった。一方、高温放置後に漏液が全く認められなかったのは、試料21、27、28、29、30、31、32、33および34の複層構造の炭素質粉

末によるセルU、AA、AB、AC、AD、AE、AF、AGおよびAHであった。これらのセルの高温放置後の1/5C放電容量は、高温放置前の1/5C放電容量に対して82～96%の値となり、複層構造の炭素質粉末にすることで高温放置後の1/5C放電容量は向上した。これらのなかで、試料27、28、29、30、31および32の複層構造の炭素質粉末によるセルAA、AB、AC、AD、AEおよびAFは、高温放置後の1/5C放電容量はすべてすくなくとも530mAh以上で、高温放置前の1/5C放電容量に対して93%以上の値となった。これらの結果からすべての電池性能

にわたって優れていたのは試料No. 27、28、29、30、31および32の複層構造の炭素質粉末によるセルAA、AB、AC、AD、AEおよびAFであった。

【0060】なお、上記において複層構造の炭素質粉末を得るために焼成温度を1300℃で実施したが、700℃～2800℃の温度範囲で、同様の粉末物性が得られ、本発明と同様の効果が見られた。また、複層構造の炭素質粉末は、核に用いた黒鉛粉末と新たに表層を形成させた炭素質との重量比が95：5になるように、核材料とピッチを混合し作製したが、これらの重量比が99：1～50：50の範囲で同様の物性が得られ、本発明と同様の効果が得られた。

【0061】また、上記においては、本発明について非水電解液として有機電解液についてのみ説明したが、ポリマーなどの陽イオン伝導性固体電解質からなる二次電池に適用することを妨げるものではない。

#### 【0062】

【発明の効果】以上のように本発明による負極用黒鉛粉末を使用することにより、比容量の理論値(372mAh/g)の少なくとも9.5%の354～360mAh/g(95.2～96.8%)であり、不可逆容量は20～26mAh/gと小さく、エネルギー密度の向上に資するものである。さらに、高率充放電および低温高率放電性能が優れるだけでなく、高温放置によっても漏液事故が発生せず、電池性能の劣化も小さな、信頼性の高い

リチウム二次電池を提供できるという効果を奏し得るものである。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の効果を検討すべく可逆容量および不可逆容量を測定するためのコイン形セルの断面図。

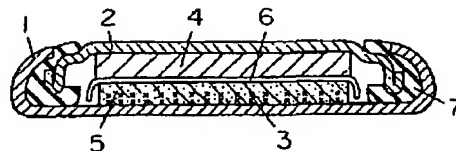
【図2】本発明の実施形態による渦巻状電極群構成の円筒形セルの断面図。

#### 【符号の説明】

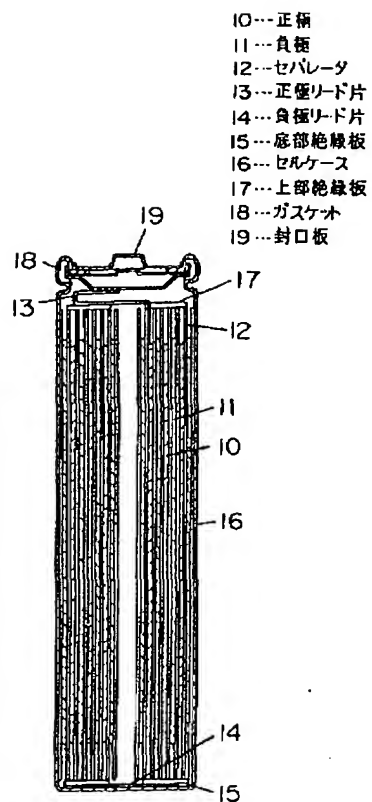
- 1：セルケース
- 2：ふた
- 3：グリッド
- 4：金属リチウム電極
- 5：炭素電極
- 6：セパレータ
- 7：ガasket
- 10：正極
- 11：負極
- 12：セパレータ
- 13：正極リード片
- 14：負極リード片
- 15：底部絶縁板
- 16：セルケース
- 17：上部絶縁板
- 18：ガasket
- 19：封口板

【図1】

- 1…セルケース
- 2…ふた
- 3…グリッド
- 4…金属リチウム電極
- 5…炭素電極
- 6…セパレータ
- 7…ガasket



【図 2】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

識別記号

F I

H 0 1 M 10/40

H 0 1 M 10/40

Z

(72) 発明者 杉本 豊次

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72) 発明者 山口 祥司

茨城県稲敷郡阿見町中央8丁目3番1号  
三菱化学株式会社内筑波研究所内

(72) 発明者 林 学

茨城県稲敷郡阿見町中央8丁目3番1号  
三菱化学株式会社内筑波研究所内